

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-148745

(43)Date of publication of application : 14.09.1982

(51)Int.Cl.

G03G 5/04  
G03G 5/05  
G03G 5/06  
// C09B 47/04

(21)Application number : 56-033977

(71)Applicant : NIPPON TELEGR &amp; TELEPH CORP &lt;NTT&gt;

(22)Date of filing : 11.03.1981

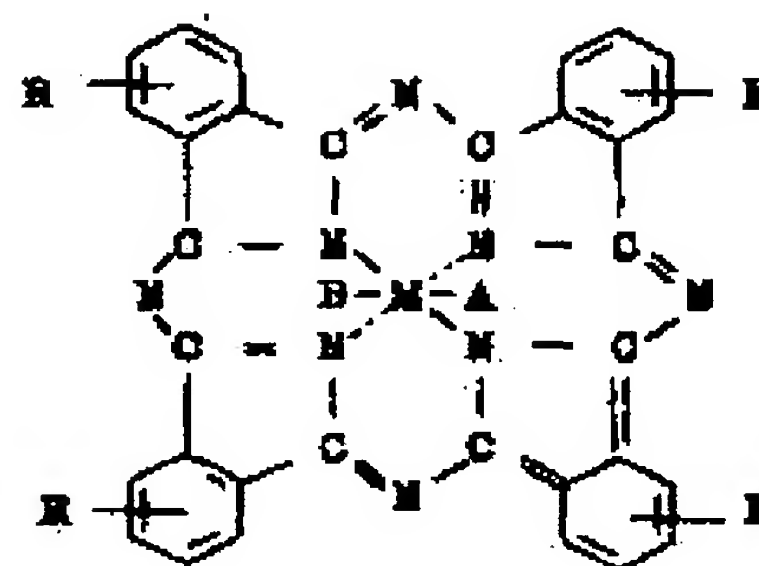
(72)Inventor : HIRATSUKA HIROAKI  
ARISHIMA KOICHI  
TATE AKIYUKI  
OKADA TAKESHI

## (54) LAMINATION TYPE ELECTROPHOTOGRAPHIC RECEPTOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photoreceptor having high photosensitivity up to a near IR region by forming a vapor deposited film of phthalocyanine having trivalent or quadrivalent specific elements in the central structure as an electric charge generating layer and forming an electric charge transfer layer thereon.

CONSTITUTION: The metallic phthalocyanine expressed by the formula (R is H, halogen, M is 1 kind of trivalent or quadrivalent element selected from the group of Al, Cr, Ga, Sb, In, Si, Ti, Ge, Sn and Te, A is halogen, alkyl,alkoxy, phenyl, B does not exist when M is trivalent and is the same as A when M is quadrivalent) is vapor deposited on a conductive substrate, whereby an electric charge generating layer is provided. Next, an electric charge transfer layer is formed on the charge generating layer. In this way, the photoreceptor having high sensitivity up to wavelength 600nmWnear IR region is obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-148745

⑮ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑯ 公開 昭和57年(1982)9月14日
G 03 G 5/04	1 1 2	6773-2H	
5/05	1 0 1	6773-2H	発明の数 1
5/06	1 0 2	6773-2H	審査請求 未請求
// C 09 B 47/04		6464-4H	

(全 5 頁)

⑭ 積層型電子写真感光体

⑰ 特 願 昭56-33977

⑱ 出 願 昭56(1981)3月11日

⑲ 発 明 者 平塚廣明

茨城県那珂郡東海村大字白方字  
白根162番地日本電信電話公社  
茨城電気通信研究所内

⑳ 発 明 者 有島功一

茨城県那珂郡東海村大字白方字  
白根162番地日本電信電話公社

茨城電気通信研究所内

㉑ 発 明 者 館彰之

茨城県那珂郡東海村大字白方字  
白根162番地日本電信電話公社  
茨城電気通信研究所内

㉒ 発 明 者 岡田武司

茨城県那珂郡東海村大字白方字  
白根162番地日本電信電話公社  
茨城電気通信研究所内

㉓ 出 願 人 日本電信電話公社

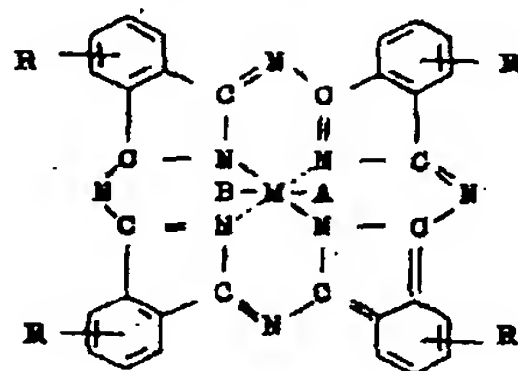
㉔ 代 理 人 弁理士 中本宏

明 細 書

1 発明の名称 積層型電子写真感光体

2 特許請求の範囲

(1) 導電性基板上に、一般式



(式中、Rは水素原子又はハロゲン原子、Mはアルミニウム、クロム、ガリウム、アンチモン、インジウム、シリコン、チタン、ゲルマニウム、スズ及びテルルよりなる群から選ばれた1種の三価又は四価の元素、Aはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はフェニル基、BはMが三価の元素の場合には存在せず、Mが四価の元素の場合にはAと同じ意味を有し、かつAとBは同一であつても異

なつていてもよい。)で表わされる金属フタロシアニンの蒸着膜よりなる電荷発生層上に電荷移動層を積層してなることを特徴とする積層型電子写真感光体。

3 発明の詳細な説明

本発明は三価又は四価の元素を中心構造として含有する金属フタロシアニンを電荷発生層に用いた近紫外の波長域まで高い光感度を有する積層型電子写真感光体に関する。

従来、電子写真感光体としては、無機化合物として、無定形セレン、セレン・テルル、硫化カドミウム及び酸化亜鉛、有機化合物としてポリビニルカルbazol等がある。これらはいずれも、600nm以上の長波長領域では光感度が不足し、増感剤等の併用が必要とされている。又、特に無機化合物は、一般に毒性が強いため、製造及び廃棄時に問題がある。又、これらを樹脂中に分散させた分散型感光体では、その感光物質の含有率を高くする必要から、可撓性あるいは耐摩耗性の欠陥をきたし、分散形特有の遊

8字形の表面電位減衰曲線を示し、光感度低下の原因となる。他方、ポリビニルカルbazールのような有機化合物は、電荷保持力、透明性、比重及び自己成膜性等取扱い上有利な点があるが、増感剤を使用しても光感度が不十分の場合が多い。

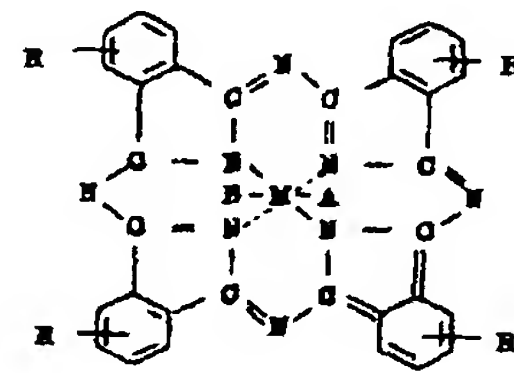
そこで、長波長域に光感度を有する銅フタロシアニン系を電荷発生層とする積層型電子写真感光体（特願昭55-95874号明細書及び特願昭55-129244号明細書参照）が提案されているが、積層型電子写真感光体においては、その電荷発生層は吸光係数が十分大きく、実効的な厚さをできるだけ薄くすることが望まれる。すなわち、吸光して発生した電荷担体の移動距離が短く、トラップされる確率の低減が望まれる。

本発明者等は、一連のフタロシアニン電荷発生層に関し鋭意検討を重ねた結果、フタロシアニンの中心構造に三価又は四価の特定元素を有する化合物が、銅フタロシアニンより分光感度

が更に長波長に拡がり、その吸光係数も極めて大きく、薄い電荷発生層として有効であることを見出して本発明に到達したものである。

すなわち、本発明の目的は、特定の中心構造を有する金属フタロシアニンを電荷発生層に用いた近赤外の波長域まで高い光感度を有する積層型電子写真感光体を提供することである。

本発明につき概説すれば、本発明の電子写真感光体は、導電性基板上に、一般式



〔式中、Rは水素原子又はハロゲン原子、Mはアルミニウム、クロム、ガリウム、アンチモン、インジウム、シリコン、チタン、ゲルマニウム、スズ及びテルルよりなる群から選ばれた1種の

の三価又は四価の元素、Aはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はフェニル基、BはMが三価の元素の場合には存在せず、Mが四価の元素の場合にはAと同じ意味を有し、かつAとBは同一であつても異なつていてもよい。〕で表わされる金属フタロシアニンの蒸着膜よりなる電荷発生層上に電荷移動層を積層してなることを特徴とするものである。

本発明の積層型電子写真感光体（以下積層感光体という）の構成及びその製造工程を例示して説明する。

本発明の積層感光体は、導電性基板、その上に蒸着された上記一般式で表わされる金属フタロシアニンの蒸着膜よりなる電荷発生層、そして更にその上に形成された電荷移動層により基本的に構成される。

本発明における上記一般式で表わされる金属フタロシアニンは、既知の通常の方法により製造することができる。すなわち、中心元素の置換化合物例えばテトラクロロシリコン、トリク

ロロガリウム、トリフルオロクロム、トリクロロアルミニウム又はテトラクロロゲルマニウム等とフタロニトリル（モル比1：1～1：5）との混合物（溶媒：キノリン等）を250～260℃で加熱した後、未反応物をベンゼン等を用いてソックスレーで抽出して未反応物を除去、洗浄して精製することができ、更には、生成物を真空気流中、350～400℃で熱分解を繰り返して精製度を高めることもできる。

本発明における上記一般式で表わされる金属フタロシアニンの具体例としては、ジクロロシリコンフタロシアニン（ $\text{SiCl}_2\text{Pc}$ ）、モノクロロガリウムフタロシアニン（ $\text{GaClPc}$ ）、モノフルオロクロムフタロシアニン（ $\text{CrF}_2\text{Pc}$ ）、モノクロロアルミニウムフタロシアニン（ $\text{AlClPc}$ ）、モノクロロアルミニウム-1-クロロフタロシアニン（ $\text{AlClPcO}$ ）、ジクロロゲルマニウムフタロシアニン（ $\text{GeCl}_2\text{Pc}$ ）及びジフェノキシゲルマニウムフタロシアニン〔 $\text{Ge}(\text{OPh})_2\text{Pc}$ 〕等を代表して挙げるることができる。

本発明においては、上記したような金属フタロシアンを $10^{-2} \sim 10^{-7}$  torr の真空下で導電性基板上に $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の厚さに蒸着して電荷発生層を形成するが、このようにして得られた電荷発生層は波長 $400 \text{ nm}$ から近紫外域まで高感度を有する。

電荷発生層上に積層する電荷移動層は、電荷発生層で発生した電荷を感光体表面まで移動させる層であり、電荷発生層の感光領域の光に対して透明であることが望ましく、電荷移動剤単独又はこれを樹脂中に分散、溶解させた形で電荷発生層の上に形成される。単独電荷移動剤としてはポリビニルカルバゾール及びその誘導体、あるいはセレン蒸着膜等も使用できる。一方、樹脂中に分散、溶解させる場合には、樹脂（結着剤）としてポリカーボネート及びポリエステル等を使用でき、このときの樹脂に対する電荷移動剤の重量比は $0.1 \sim 0.8$ 程度しくは $0.3 \sim 0.6$ とすることが適当である。又、電荷移動層の厚さは特に限定されないが、通常 $10 \sim 20$

$\mu\text{m}$ とすることが適当である。

本発明における電荷移動剤としては、例えばカルバゾール、*N*-エチルカルバゾール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-イソプロピルカルバゾール、*N*-フェニルカルバゾール、テトラセン、クリセン、ピレン、ペリレン、2-フェニルナフタレン、アザピレン、2,3-ベンゾクリセン、3,4-ベンゾピレン、フルオレン、1,2-ベンゾフルオレン、2,3-ベンゾフルオレン、4-(2-フルオレニルアゾ)レゾルシノール、4-(2-フルオレニルアゾ)*m*-クレゾール、2-*p*-アニソールアミノフルオレン、*p*-ジエチルアミノ-アゾベンゼン、1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトール、4-アニソールアミノアゾベンゼン、カジオン、*N,N'*-ジメチル-*p*-フェニルアゾ、アニリン、*p*-(ジメチルアミノ)ステルベン、1,4-ビス(2-メチルステリル)ベンゼン、*p*-(4-ジエチルアミノステリル)、アントラセン、2,5-ビス(4-ジエチルアミノフェノール)-1,3,5

-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(*p*-ジエチルアミノステリル)-5-(*p*-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン及び2-(*m*-ナフチル)-5-フェニルオキサゾール等を挙げることができる。

又、本発明における樹脂（結着剤）としては、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリカーボネート、ポリステレン、ステレン-ブタジエン共重合体、ポリエステル、ポリビニルカルバゾール、ポリウレタン、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、アクリル樹脂及びシリコン樹脂等を挙げることができる。

次に、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらによりなんら限定されるものではない。

#### 実施例 1

テトラクロロシリコン $10 \text{ g}$  ( $0.047 \text{ mol}$ )及びフタロニトリル $9.0 \text{ g}$  ( $0.071 \text{ mol}$ )を

ヤノリン中に入れ、 $240^\circ\text{C}$ で $120$ 分加熱した。生成物をフィルターで分離後、ソックスレー抽出器を用いてベンゼン溶液で洗浄し、ジクロロシリコンフタロシアン ( $810 \text{ g Po}$ )  $4.1 \text{ g}$ を得た。これを、 $10^{-2}$  torr の真空下でガラス基板及びアルミニウム基板上に約 $400 \text{ \AA}$ の厚さに蒸着し、前者（ガラス基板）については、吸収係数の測定を行なった。得られた結果を添付図面に示す。すなわち、図は蒸着した電荷発生層の吸収係数の波長依存性を示したグラフであり、Aは本実施例の場合を示す。図のグラフから明らかなように、本実施例の電荷発生層は波長 $700 \text{ nm}$ 以上の長波長域に吸収を示し、その吸収係数も大である。又、後者（アルミニウム基板）については、2,5-ビス(4-ジエチルアミノフェノール)-1,3,4-オキサジアゾール $10$ 重量部、ポリカーボネート（帝人社製、パンライト） $10$ 重量部及びメチルエチルケトン $200$ 重量部からなる溶液を塗布して $100^\circ\text{C}$ で約 $2$ 分間乾燥し、約 $15 \mu\text{m}$ の厚

さの電荷移動層を形成して感光体を得た。

この積層感光体を6KVの放電で負帯電させ、その表面電位(-450V)の半減露光量を静電帯電試験機(川口電機社製)で測定したところ、35ルクス・秒と良好であつた。

#### 実施例2

トリクロロガリウム10g(0.075モル)及びフタロニトリル25.6g(0.20モル)をキノリン中に入れ、240℃で120分加熱した。生成物を実施例1と同様にして分離、精製し、モノクロロガリウムフタロシアン(0.04-Po)2.41gを得た。これを、 $10^{-5} \sim 10^{-6}$  torrの真空下でガラス基板及びアルミニウム基板上に約900Åの厚さに蒸着し、実施例1と全く同様の試験を行なつた。蒸着した電荷発生層の吸収係数の波長依存性を前記図のBに併記するが実施例1と略同様のグラフが得られた。この積層感光体の受容電位及び半減露光量はそれぞれ-500V及び50ルクス・秒と良好であつた。

製し、モノクロロアルミニウムフタロシアン(0.04-Po)2.83gを得た。これを、 $10^{-5}$  torrの真空下でガラス基板及びアルミニウム基板上に約900Åの厚さに蒸着し、以下実施例1と同様の試験を行なつた。電荷発生層は、波長755nmのところピークを有し、吸収係数 $6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ の吸収特性を示し、実施例1と同様にして得た積層感光体の受容電位及び半減露光量はそれぞれ-450V及び35ルクス・秒であつた。

#### 実施例5

実施例4で得られたモノクロロアルミニウム(0.04-Po)をトリクロロアルミニウム及び無水フタル酸に混合し、少量の塩素ガスを導入しながら100℃で60分加熱し、得られた生成物とトリクロロベンゼンで洗浄し、モノクロロアルミニウム-1-クロロフタロシアン(0.04-Po)を得た。これを $10^{-5}$  torrの真空下で実施例1と同様にして約900Åの厚さに蒸着し、以下実施例1と同様の試験を行な

#### 実施例3

トリフルオロクロム10g(0.092モル)及びフタロニトリル35.5g(0.276モル)をキノリン中に入れ、260℃で150分加熱した。生成物を実施例1と同様にして分離、精製し、モノフルオロクロムフタロシアン(0.04-Po)2.25gを得た。これを $10^{-5}$  torrの真空下でガラス基板及びアルミニウム基板上に約600Åの厚さに蒸着し、実施例1と全く同様の試験を行なつた。蒸着した電荷発生層の吸収係数の波長依存性を前記図のCに併記する。吸収係数は特に大ではないが、波長400nm以上の長波長域に吸収を示した。この積層感光体の受容電位及び半減露光量はそれぞれ-500V及び10ルクス・秒であつた。

#### 実施例4

トリクロロアルミニウム10g(0.075モル)及びフタロニトリル30.7g(0.24モル)をキノリン中に入れ、240℃で120分加熱した。生成物を実施例1と同様にして分離、精

つた。電荷発生層は波長739nmのところピークを有し、吸収係数 $6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ の吸収特性を示し、実施例1と同様にして得た積層感光体の受容電位及び半減露光量はそれぞれ-450V及び35ルクス・秒であつた。

#### 実施例6

テトラクロロゲルマニウム10g(0.046モル)及びフタロニトリル23.6g(0.184モル)をキノリン中に入れ、240℃で150分加熱した。生成物を実施例1と同様にして分離精製し、ジクロロゲルマニウムフタロシアン(0.04-Po)2.06gを得た。これを $10^{-5}$  torrの真空下でガラス基板及びアルミニウム基板上に約600Åの厚さに蒸着し、以下実施例1と同様の試験を行なつた。電荷発生層は波長770nmで $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ の吸収係数を示し、実施例1と同様にして得た積層感光体の受容電位及び半減露光量はそれぞれ-530V及び35ルクス・秒であつた。

#### 実施例7

実施例6で得られたジクロロゲルマニウムフタロシアニン( $\text{GeCl}_2\text{Po}$ )をピリジン-アンモニア(重量比 $\frac{1}{1}$ )溶液中で6時間以上攪拌し、ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン $[\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Po}]$ を得た。これを10g(0.016モル)及びフェノール15g(0.16モル)をベンゼン中で3時間反応させ、ジフェノキシゲルマニウムフタロシアニン $[\text{Ge}(\text{OPh})_2\text{Po}]$ の微結晶10.8gを得た。これを、 $10^{-6}$  torrの真空下でガラス基板及びアルミニウム基板上に約600Åの厚さに蒸着し、以下実施例1と同様の試験を行なった。電荷発生層は波長765nmで $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ の吸収係数を示し、実施例1と同様にして得た積層感光体の受容電位及び半減露光量はそれぞれ-450V及び4.5ルクス・秒であつた。

#### 実施例8

実施例1と同様にして得られたジクロロシリコンフタロシアニン( $\text{SiCl}_2\text{Po}$ )を $10^{-6}$  ~  $10^{-8}$  torrの真空下でアルミニウム基板上に

約450Åの厚さに蒸着し、その上に、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノステリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン8重量部、ポリエステル(東洋紡社製、バイロン)10重量部及びアトラヒドロフラン150重量部からなる溶液を塗布して100℃で約2分間乾燥し、約15μmの厚さの電荷移動層を形成して積層感光体を得た。実施例1と同様にして光感度を測定したところ、受容電位-500Vで半減露光量は40ルクス・秒であつた。

#### 比較例1

精製した銅フタロシアニン( $\text{CuPo}$ )を $10^{-6}$  torrの真空下でガラス基板及びアルミニウム基板上に約500Åの厚さに蒸着し、実施例1と同様の試料をつくつて実験を行なったところ、その感光特性は前記図のDのグラフに示すようになり、実施例1と同様にして得た積層感光体の受容電位は-400Vであつたが、半減露光量は、波長が速すぎて数100ルクス・

秒の露光でも表面電位は数mV減衰しただけであつた。

#### 比較例2

蒸着膜( $\text{CuPo}$ )の厚さを約1500Åに厚くした以外は比較例1と全く同様にして積層感光体を得た。この感光体は、受容電位-500Vで半減露光量は15ルクス・秒であつた。

以上説明したように、本発明によれば、三価又は四価の元素を中心構造とする金属フタロシアニンを電荷発生層とすることにより、600nm以上の長波長域に吸収を示しかつその吸収度も大きく、したがつて500Å程度の薄い電荷発生層を形成することができ、これを用いて製造した積層型電子写真感光体は近紫外の波長域まで高い光感度を有する利点がある。

#### 4 図面の簡単な説明

図面は、実施例1~3及び比較例1における電荷発生層の吸収係数の波長依存性を示したグラフである。

